

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)
[First Hit](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

L4: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jun 13, 1995

PUB-NO: JP407149990A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07149990 A

TITLE: SYNTHETIC RUBBER COMPOSITION

PUBN-DATE: June 13, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAJIMA, KOJI

SENGOKU, TADASHI

INT-CL (IPC): C08L 33/08; C08K 5/11; C08L 9/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a synthetic rubber compsn. mainly usable in a lubricating oil hose, a fuel hose, etc., for a car and excellent in cold resistance and heat resistance by using an acrylic rubber or a hydrogenated nitrile rubber as the main component.

CONSTITUTION: A synthetic rubber compsn, comprises at least one synthetic rubber selected from among acrylic rubbers and hydrogenated nitrile rubbers, and at least one dibasic fatty diester of alkoxypolyethylene glycol added thereto and represented by the formula (wherein R and R' are each a 8-18C alkyl group; R"-is a 1-12C alkylene group; and n is 2 to 5).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149990

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/08	L J B			
C 0 8 K 5/11				
C 0 8 L 9/02	L B K			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-297996

(22)出願日 平成5年(1993)11月29日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 田島 興司

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 仙石 忠士

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

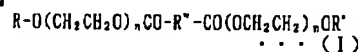
(54)【発明の名称】 合成ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 主として自動車用の潤滑油ホースや燃料ホース等を使用され、アクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムを主成分とする、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物を提供すること。

【構成】 本発明の合成ゴム組成物は、アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、下記〔化1〕の一般式(Ⅰ)で表されるアルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる、耐寒性および耐熱性に優れたものである。

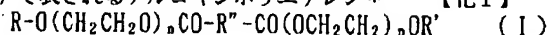
【化1】



(式中、RおよびR' は炭素原子数8～18のアルキル基を表し、R'' は炭素原子数1～12のアルキレン基を表し、nは2～5を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、下記〔化1〕の一般式(1)で表されるアルコキシポリエチレン*



*グリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物。

【化1】

(式中、RおよびR'は炭素原子数8～18のアルキル基を表し、R''

は炭素原子数1～12のアルキレン基を表し、nは2～5を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物、詳しくは、主として自動車用の潤滑油ホースや燃料ホース等に使用され、アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、アルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】合成ゴムの中でもアクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムは、耐熱性、耐油性に優れることから、自動車用の潤滑油ホースや燃料ホース等に主に使用されている。このような用途に用いられるゴム材料には柔軟性が必要であり、特に寒冷地での使用にも耐えるために、良好な耐寒性、即ち、低温下においても柔軟性を保持することが要求される。また、近年の自動車技術の革新に伴うエンジン出力の増大により使用環境の高温化が進んでおり、このよう

な用途に用いられるゴム材料には高度の耐熱性、即ち、高温下に暴露された場合にも初期の物性を維持することも必要とされている。

【0003】従来、このような用途に用いられるゴム材料には、耐寒性を付与するためにエステル系の可塑剤が配合されていたが、従来用いられていたエステル系可塑剤は耐寒性は比較的良好であるが、耐熱性に劣り、加熱後の物性が著しく低下する欠点があった。

【0004】例えば、特開昭59-122532号公報には、ヒドロキシ化合物と不飽和脂肪酸とのエステルをゴムの耐寒性向上剤として使用することが提案され、また、特開昭61-145236号公報には、アルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコールと脂肪酸、ジカルボン酸またはポリマー酸との反応生成物をクロロプレンゴムに添加することが提案され、特開昭62-253643号公報には、アルキレングリコールまたはポリオキシアルキレングリコールと脂肪酸、ジカルボン酸またはポリマー酸との反応生成物をブタジエン系※

※ゴムに添加することが提案されている。

【0005】また、アルコキシポリアルキレングリコールと二塩基酸とのエステル化合物が合成ゴム用の可塑剤として知られ、例えば、特開昭53-10645号公報には、プロポキシトリエチレングリコール又はブトキシジエチレングリコールと二塩基酸とのエステル化合物が合成ゴムの耐寒性可塑剤として有効であると記載され、EPA0439443号公報には、アルコキシポリアルキレングリコールと二塩基酸とのエステル化合物がゴム変性グラフトコポリマーの耐候性および加工性を改善することが記載されているが、これらの公報に記載された化合物をアクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムの可塑剤として使用した合成ゴム組成物については、耐寒性および耐熱性に関して未だ十分満足のできる性能のものが得られていなかった。

【0006】従って、本発明の目的は、主として自動車用の潤滑油ホースや燃料ホース等に使用され、アクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムを主成分とする、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物を提供することにある。

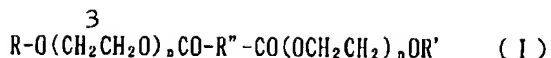
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、特定のアルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる合成ゴム組成物が、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、下記〔化2〕(前記〔化1〕と同じ)の一般式(1)で表されるアルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる、耐寒性および耐熱性に優れた合成ゴム組成物を提供するものである。

【0009】

【化2】



(式中、RおよびR'は炭素原子数8~18のアルキル基を表し、R''

は炭素原子数1~12のアルキレン基を表し、nは2~5を表す。)

【0010】以下、本発明の合成ゴム組成物について詳述する。

【0011】本発明に用いられるアクリルゴムとは、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステルなる群から選ばれた一種以上のモノマーによる重合体もしくは共重合体であるが、前記モノマーと、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロル酢酸ビニル、アリルクロルアセテート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、エチレン等のモノマーとの共重合体であってもよい。

【0012】本発明に用いられる水素化ニトリルゴムとは、ニトリルゴムの耐熱性向上のため主鎖の不飽和結合の一部もしくは全部を水素化したもので、その製造方法については、例えば特開昭52-32095号公報、特開昭59-115303号公報、特開昭59-117501号公報等に種々の製造方法が開示されているが、特に限定されるものではない。また、上記ニトリルゴムとは、アクリロニトリルとブタジエンとの共重合体とは、該共重合体と、ジビニルベンゼン、メタクリル酸、アクリル酸等の第三成分との共重合体であってもよい。

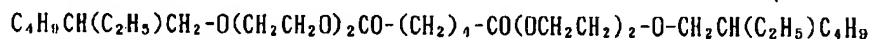
【0013】上記一般式(1)中、RおよびR'で表される炭素原子数8~18のアルキル基としては、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、イソウンデ*
化合物1

*シル、ドデシル、イソドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、イソテトラデシル、ペンタデシル、イソペンタデシル、ヘキサデシル、イソヘキサデシル、ヘプタデシル、イソヘプタデシル、オクタデシル、イソオクタデシルなどの基が挙げられ、この中でも炭素原子数8~12のアルキル基がより好ましい。ここで炭素原子数が8未満では耐熱性、耐寒性の性能が満足できるものが得られず、炭素原子数が18を超えるとアクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムとの相溶性が劣る。R''で表される炭素原子数1~12のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレンなどの基が挙げられ、このなかでも炭素原子数4~10のアルキレン基がより好ましい。ここで炭素原子数が12を超えるものはアクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムとの相溶性が劣る。またnは2~5で、特に2または3のものが好ましい。nが2未満では耐熱性が満足できる性能が得られず、nが5を超えるとアクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムとの相溶性に劣り、耐寒性が満足できるものが得られない。

【0014】従って、本発明に用いられる上記一般式(1)で表される化合物としては、下記〔化3〕~〔化8〕の化合物1~化合物6が例示される。

【0015】

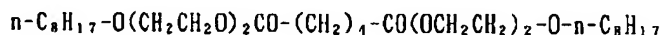
〔化3〕



【0016】

※ ※〔化4〕

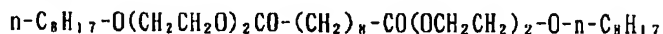
化合物2



【0017】

★40★〔化5〕

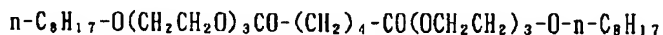
化合物3



【0018】

☆ ☆〔化6〕

化合物4

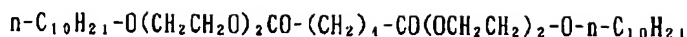


【0019】

◆ ◆〔化7〕

5
化合物5

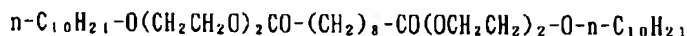
6



【0020】

* * 【化8】

化合物6



【0021】上記一般式(1)で表される化合物、即ち、アルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルは、アルコキシポリエチレングリコールと二塩基性脂肪酸とのエステル化反応によって容易に製造することができるが、製法については特に限定されるものではない。

【0022】上記一般式(1)で表される化合物の添加量は、用途によって異なるが、通常、ゴム成分100重量部に対して、2~50重量部、好ましくは5~30重量部である。

【0023】本発明の合成ゴム組成物を得るためには、通常のゴムの混練方法が適用でき、例えばオープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーブレンダーなどが目的によって使用される。

【0024】本発明の合成ゴム組成物には、必要に応じて、ゴムに通常添加される添加剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、加工助剤などを添加することができる。

※ 【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の組成物及びその効果を具体的に示す。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0026】実施例1

各種エステル化合物のアクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムとの相溶性を確認するため、下記に示した〔配合1〕、〔配合2〕および〔配合3〕の処方により、バンバリー混練し、次いでプレス成型して得られたシートからのしみ出し現象を観察した。その結果を下記〔表1〕に示す。尚、プレス条件は配合により異なり、それぞれ下記〔表1〕に示す。また、しみ出しの評価基準は下記の通りである。

【0027】〔評価基準〕

○ : しみ出しなし
△ : ややしみ出しあり
× : 激しいしみ出しあり

※ 【0028】

〔配合1〕	重量部
AR-31 (日本ゼオン製アクリルゴム)	100
FEFカーボン	50
ステアリン酸	1
安息香酸アンモニウム	1
試験化合物 (下記〔表1〕および〔表2〕に示す)	15

【0029】

〔配合2〕	重量部
ベイマックG (デュボン製エチレンアクリルゴム)	100
MAFカーボン	50
ステアリン酸	2
ステアリンアミン	0.5
ヘキサメチレンジアミン	1.25
ナウガード445 (ユニロイヤル製老化防止剤)	2
試験化合物 (下記〔表1〕および〔表3〕に示す)	20

【0030】

〔配合3〕	重量部
ゼットボール2010 (日本ゼオン製水素化ニトリルゴム)	100
FEFカーボン	55
ペロキシモンF-40 (日本油脂製過酸化剤)	6
試験化合物 (下記〔表1〕および〔表4〕に示す)	20

【0031】

★ ★ 【表1】

	試験化合物	配合 1	配合 2	配合 3
プレス 条 件		175 °C ×15分	175 °C ×20分	165 °C ×20分
比較例 1-1	ポリブタジエン	○	○	○
1-2	比較-1	○	○	○
1-3	比較-2	○	○	○
1-4	比較-3	△	△	×
1-5	比較-4	×	△	×
実施例 1-1	化合物 1	○	○	○
1-2	化合物 2	○	○	○
1-3	化合物 3	○	○	○
1-4	化合物 4	○	○	○
1-5	化合物 5	○	○	○

【0032】尚、上記〔表1〕中の比較-1～比較-4 * 【0033】
はそれぞれ下記〔化9〕～〔化12〕の化合物を示す。* 【化9】

比較-1



【0034】

※ ※【化10】

比較-2



【0035】

★ ★【化11】

比較-3



【0036】

☆ ☆【化12】

比較-4



【0037】実施例2～4

実施例1の〔配合1〕、〔配合2〕および〔配合3〕の
処方により、硬度の測定および引っ張り試験による抗張
力と伸びの測定を行なった。また、それぞれ熱老化後
(175°C×70Hr)の硬度および抗張力と伸びの測定を行
ない、硬度についてはその差を求めた。さらに〔配合
1〕および〔配合2〕の処方については、熱老化前後の
脆化温度を測定し、〔配合3〕の処方については、熱老
化前後の低温ねじれ温度の測定を行なった。以上の試験
はJIS K-6301に従って行なった。

【0038】更に、実施例1の〔配合1〕および〔配合◆

◆2〕の処方により、二次加硫時の可塑剤の重量減少を測
定した。評価方法は、厚さ2mmのシートを用いて15
0mm×150mmの試験片を作成し、175°Cのギヤ
ーオープン中にそれぞれ4時間、2時間入れたときの質
量変化から計算した。

【0039】〔配合1〕、〔配合2〕および〔配合3〕
の処方についての評価結果を、それぞれ下記〔表2〕、
〔表3〕および〔表4〕に示す。また、表の下にそれぞ
れの加硫条件を示す。

【0040】

〔表2〕

〔配合1〕の評価結果

	試験化合物	オリジナル				175℃×70Hr老化後				重量 減少 %
		硬度	引張試験		脆化 温度 ℃	硬度 変化	引張試験		脆化 温度 ℃	
			抗張力 kg/cm ²	伸び %			抗張力 kg/cm ²	伸び %		
比較例 2-1	オクチルアクリレート	55	107	350	-18	+20	110	180	-15	9.0
2-2	比較-1	44	91	420	-28	+29	109	200	-16	4.7
2-3	比較-2	45	106	410	-20	+22	111	190	-15	8.3
実施例 2-1	化合物1	43	85	420	-32	+13	107	270	-28	9
2-2	化合物2	44	88	430	-34	+11	109	280	-31	8
2-3	化合物3	43	86	410	-34	+10	111	290	-32	7
2-4	化合物4	44	83	410	-32	+9	108	310	-30	4
2-5	化合物5	43	83	430	-33	+10	108	290	-30	7
2-6	化合物6	44	82	410	-33	+9	107	290	-31	4

加硫条件 プレス 175℃×15分、二次加硫 175℃×4Hr

【0041】

* * 【表3】

〔配合2〕の評価結果

	試験化合物	オリジナル				175℃×70Hr老化後				重量 減少 %
		硬度	引張試験		脆化 温度 ℃	硬度 変化	引張試験		脆化 温度 ℃	
			抗張力 kg/cm ²	伸び %			抗張力 kg/cm ²	伸び %		
比較例 3-1	オクチルアクリレート	72	155	420	-37	+17	156	230	-33	5.5
3-2	比較-1	67	148	440	-49	+22	150	290	-33	2.9
3-3	比較-2	70	153	450	-42	+19	152	240	-34	4.8
実施例 3-1	化合物1	68	146	500	-51	+12	150	390	-46	6
3-2	化合物2	68	150	510	-53	+10	151	410	-50	5
3-3	化合物3	69	152	490	-54	+9	150	400	-51	4
3-4	化合物4	66	153	500	-52	+9	153	420	-49	2
3-5	化合物5	67	149	480	-54	+9	152	400	-51	4
3-6	化合物6	67	148	480	-55	+8	152	420	-53	2

加硫条件 プレス 175℃×15分、二次加硫 175℃×2Hr

【0042】

* * 【表4】

11
 【配合3】の評価結果

12

	試験化合物	オリジナル				175℃×70hr老化後			
		硬度	引張試験		ねじり温度 T ₁₀ ℃	硬度 変化	引張試験		ねじり温度 T ₁₀ ℃
			抗張力 kg/cm ²	伸び %			抗張力 kg/cm ²	伸び %	
比較例 4-1	ポリブチレン	72	290	450	-25	+17	233	150	-19
4-2	比較-1	69	245	480	-38	+18	223	200	-24
4-3	比較-2	68	249	470	-39	+20	212	180	-22
実施例 4-1	化合物1	71	279	480	-38	+9	256	330	-33
4-2	化合物2	72	287	490	-40	+8	256	340	-36
4-3	化合物3	71	285	480	-41	+7	253	340	-37
4-4	化合物4	68	282	470	-39	+8	265	310	-36
4-5	化合物5	70	281	480	-41	+7	256	350	-37
4-6	化合物6	71	286	470	-42	+7	258	350	-38

加硫条件 プレス 165℃×15分

【0043】上記〔表2〕～〔表4〕の結果より、アルコキシアルキレングリコールの二塩基性脂肪酸エステルの中でも、本発明のものと比較してアルキル基の大きいものまたはエチレンオキシド単位の大きいものでは、アクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムとの相溶性に劣り、アルキル基の短いものまたはエチレンオキシド単位の小さいものは、相溶性は優れたものの耐寒性および耐熱性に対して十分な性能を与えることができないことが判る。

【0044】これに対し、前記一般式（I）で表される本発明のアルコキシアルキレングリコールの二塩基性脂*

* 脂肪酸エステルは、アクリルゴムあるいは水素化ニトリルゴムとの相溶性に優れ、さらに耐寒性および耐熱性の性能が優れていることが判る。

【0045】

【発明の効果】アクリルゴムおよび水素化ニトリルゴムから選ばれた合成ゴムの少なくとも一種に、特定のアルコキシポリエチレングリコールの二塩基性脂肪酸ジエステルの少なくとも一種を添加してなる本発明の合成ゴム組成物は、主として自動車用の潤滑油ホースや燃料ホース等を使用される、耐寒性および耐熱性に優れたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】本発明の合成ゴム組成物には、必要に応じて、ゴムに通常添加される添加剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、加工助剤など

を添加することができる。本発明の合成ゴム組成物は、耐寒性および耐熱性に優れたものであることから、潤滑油ホース、燃料ホース、ダイヤフラム、パッキン、タイミングベルト等の自動車用途に好適に使用されるものであるが、当然のことながら、その用途は自動車用途に限定されるものではなく、オイルシール、ガスケット、印刷用ロール、ブランケット、製鉄用ロール等のその他の用途にも使用することができる。